



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM
PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 16. Juli 1953

Klasse 3 c

Gesuch eingereicht: 3. August 1950, 17 ¼ Uhr. — Patent eingetragen: 15. April 1953.
(Prioritäten: Großbritannien, 3. August 1949 und 28. Juni 1950.)

HAUPTPATENT

Koninklijke Industriele Maatschappij voorheen Noury & van der Lande N. V.,
Deventer (Niederlande).

Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln.

In letzter Zeit sind die verschiedenartigsten Sorten organischer Substanzen für die Vertilgung von Insekten und anderer Schädlinge vorgeschlagen worden, die entweder allein als solche oder gewünschtenfalls mit andern Substanzen, wie Träger oder Köder, vermischt verwendet werden.

Ein Mangel vieler zu diesem Zweck verwendeter organischer Substanzen besteht darin, daß sie einen ziemlich hohen Dampfdruck haben und demzufolge ziemlich rasch verdunsten. Es ist klar, daß die Wirkung der Vertilgungsmittel dadurch schwächer wird, was als Nachteil angesehen werden muß, da die Substanzen teuer sind.

Viele Verbindungen dieser Art müssen in Pulverform verwendet werden, wobei der Nachteil der verhältnismäßig raschen Verdunstung noch mehr hervortritt.

Die Erfindung hat zum Zweck, Vertilgungsmittel für die Vertilgung schädlicher Organismen herzustellen, aus denen die wirksamen Agenzien nur sehr langsam verdunsten, wodurch die residuelle Wirkung beträchtlich vergrößert wird. Außerdem werden Produkte hergestellt, die weniger übel riechen als die bisher bekannten Produkte.

Gemäß der Erfindung werden feinverteilte, feste Schädlingsbekämpfungsmittel mit langandauernder Wirkung in der Weise her-

gestellt, daß ein flüssiges Gemisch, das die wirksame Substanz und einen hochmolekularen, bei Zimmertemperatur festen Stoff enthält, der einen niedrigeren Dampfdruck aufweist als die wirksame Substanz, hergestellt wird, worauf das Gemisch im festen Zustand übergeführt und zerkleinert wird. Das in dieser Weise erhaltene Produkt kann durch Mischung mit Trägerstoffen, ferner mit Füllstoffen oder Haftmitteln verdünnt werden. Auf diese Weise erhaltene Produkte weisen eine beträchtlich erhöhte residuelle Wirkung auf, während überraschenderweise die direkte insektentötende Wirksamkeit noch völlig zufriedenstellend und natürlich um so stärker ist, je feiner die Verteilung ist. Ein wichtiger Vorteil liegt weiter darin, daß bei der Verwendung von übelriechenden Verbindungen dieser Geruch zum größten Teil weggenommen wird und manchmal völlig verschwindet. Dies zeigt sich besonders deutlich beim Hexachloreyclohexan (Benzolhexachlorid), das auf andere Weise nur sehr schwierig geruchlos erhalten werden kann.

Das Verfahren gemäß der Erfindung kann auf verschiedene Weisen durchgeführt werden. Natur- und Kunstharze können als Zusatzmittel, die einen niedrigeren Dampfdruck aufweisen als die wirksame Substanz, verwendet werden, ebenso wie verschiedene andere

hoch oder makromolekulare Agenzien. Diese Zusatzmittel sind bei Zimmertemperatur fest und können durch Erwärmen geschmolzen werden. Dann können die insektentötenden Agenzien den geschmolzenen Substanzen beigefügt werden, welche Vertilgungsmittel sich dann auflösen, wonach die Mischung bzw. die Lösung abgekühlt wird, wobei sie erhärtet. Die Masse kann dann gemahlen werden. Die Größe der Teilchen spielt dabei keine Rolle, obwohl man in der Regel die Masse pulverisieren wird.

Ebenso kann das Vertilgungsmittel geschmolzen und eine Substanz hinzugefügt werden, die eine homogene Lösung bildet. Auch in diesem Fall muß man darauf bestehen, daß die zugefügte Substanz, die kein Vertilgungsmittel zu sein braucht, einen niedrigeren Dampfdruck als das mit besagter Substanz behandelte Vertilgungsmittel haben muß.

Weiterhin ist es möglich, das Vertilgungsmittel zu verflüssigen, indem man dasselbe in einem flüchtigen Lösungsmittel auflöst, das flüssige Produkt kann dann mit einem geschmolzenen Lösungsmittel vermischt werden, während auch die zweite Substanz in der insektentötenden Lösung aufgelöst werden kann. In analoger Weise könnte auch eine Lösung der zweiten Substanz in einem flüchtigen Lösungsmittel hergestellt werden, und das Vertilgungsmittel könnte dieser Lösung beigefügt werden. Das flüchtige Lösungsmittel kann dann später ausgetrieben werden.

Unter gewissen Umständen ist es schwierig zu beurteilen, ob das Vertilgungsmittel in der einen Substanz oder ob die andere Substanz im Vertilgungsmittel aufgelöst wurde. Dies ist jedoch für das Wesen der Erfindung ohne Bedeutung. Das Wesentliche daran ist, daß ursprünglich eine Flüssigkeit hergestellt wird, die, nachdem sie abgekühlt ist, ein Produkt liefert, in dem das wirksame Agens homogen verteilt ist, z. B. zumindest zum Teil in der Form einer festen Lösung.

Wie erwähnt, können die Produkte gemäß der Erfindung auf viele verschiedene Weisen

hergestellt werden und ebenso mit sehr verschiedenen Lösungsmittele. Es können auch unvollständig kondensierte oder polymerisierte künstliche Harze verwendet werden.

Gute Resultate wurden erzielt bei Verwendung von Kolophoniummaleinatharzen oder modifizierten Phenolformaldehydharzen.

Abhängig von der Natur des insektentötenden Agens können auch Substanzen, wie z. B. Pech, Zucker und Schwefel, verwendet werden. Es hat sich gezeigt, daß Kumaron-Indenharze sehr zufriedenstellende Resultate ergeben.

Wenn auch die Erfindung im wesentlichen im Hinblick auf die Verwendung von Hexachlorcyklohexan (Benzolhexachlorid) beschrieben wird, eignet sie sich allgemein für mehr oder weniger flüchtige Insektizide und Fungizide, insbesondere für Tetraäthylpyrophosphat, Diäthyl-p-nitro-phenyl-thiophosphat, Nikotin, chloriertes Kampfen, 1,2,4,5,6,7,8,8-Octachlor-4,7-methano-3a,4,7,7a-tetrahydroindan, Pentachlorphenol, Tetrachlornitrobenzol, Dichlor-diphenyl-trichloräthan.

Bei Verwendung gewisser Harze wird ein durchsichtiges Produkt erzielt, in dem sich keine oder praktisch keine Kristalle vorfinden, obwohl das insektentötende Agens in besagten Harzen aufgelöst ist.

Vorteilhaft wird dafür gesorgt, daß die feste Lösung hart ist, so daß sie leicht pulverisiert oder verkrümelbar werden kann. Es besteht auch die Möglichkeit, daß die Lösung, solange sie noch flüssig ist, über einen Träger ausgegossen wird, in dem oder über dem sich die Lösung fein verteilt. Das kann besonders dann von Bedeutung sein, wenn die abgekühlte geschmolzene Masse noch ein wenig zäh ist und nicht sehr gut pulverisiert werden kann.

Als Träger kann zum Beispiel Fullererde oder können andere Erden mit absorbierenden Eigenschaften verwendet werden, und ebenso Kaolin, Talk, Mergel und ähnliche Träger und Füllmittel.

Die gemäß der Erfindung hergestellten Produkte können sowohl als Streumittel wie auch als Verstäubungsmittel verwendet werden.

Beispiel 1:

- 5 5 Gewichtsteile Phenol-Formaldehydharz werden geschmolzen und vermischt mit 5 Gewichtsteilen Benzolhexachlorid mit einem Gehalt an Gamma-Isomer von 35%.
- 10 Nach Hartwerden und Abkühlung auf Zimmertemperatur wurde die Benzolhexachlorid-Harz-Mischung in kleine Stücke gebrochen und durch Mahlen pulverisiert.

Das Pulver wurde mit Mergel als Träger und Verdünnungsmaterial vermischt, um ein Präparat zu erzielen, das 1,7% (Gewichtsprozent) des Benzolhexachlorids (mit 35% Gamma-Isomer) enthielt.

Die residuelle Wirkung dieses Präparates wurde mit der eines Benzolhexachloridpräparates verglichen, welches das wirksame Agens in der gleichen Konzentration, jedoch neben Benzolhexachlorid nur Mergel enthielt.

Der Boden einer Petri-Schale von 12 cm Durchmesser wurde gleichmäßig dick mit 50 mg des zu untersuchenden Präparates bedeckt.

Eine Anzahl derartig behandelter Petri-Schalen wurde in einem staubfreien Raum gehalten; die Schalen waren jedoch nicht abgedeckt, und der Raum, in dem sie gehalten wurden, war offen, so daß die Verdunstung des Benzolhexachlorids frei erfolgen konnte. Vor diesen Experimenten wurden die Präparate verschlossen aufbewahrt, so daß keine Verdunstung erfolgte. Nach einiger Zeit ließ man 50 Kornkäfer (*Calandria granaria*) zwei Stunden lang in der Schale kriechen. Danach wurden die Kornkäfer herausgenommen und auf Glasplatten gelegt, vom Vertilgungsmittel gereinigt, in reine Schalen gesetzt und in einem Raum mit konstanter Temperatur gehalten. Nach Ablauf von 168 Stunden wurde die Zahl der toten und sterbenden Kornkäfer festgestellt.

Die nachstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse:

Anzahl der Tage nach Behandlung der Schalen	Prozentsatz der toten Kornkäfer		
	Präparat mit Harz	Präparat ohne Harz	
3	71	89	
4	96	87	
5	90	71	
6	100	86	55
11	98	71	
12	93	61	
13	83	36	
18	86	36	
19	92	32	60
20	83	10	

Beispiel 2:

1 Gewichtsteil Benzolhexachlorid (mit 90% Gamma-Isomer) wurde geschmolzen, wonach unter Rühren langsam 1½ Gewichtsteile von grob pulverisiertem Kumaron-Inden-Harz, mit einem Schmelzpunkt von ungefähr 110 bis 115° C, beigelegt wurden.

Nachdem die beiden Substanzen homogen verschmolzen waren (etwa 140° C), wurde das Schmelzprodukt auf 2½ Gewichtsteile Fullererde ausgegossen. Nach Abkühlung wird das so erhaltene bröcklige Produkt zu einem feinen Pulver gemahlen und dann mit 115 Gewichtsteilen Talk zu einem geruchlosen Insektizid (Streupulver) mit einer überraschenden residuellen Wirkung vermischt, wie sich aus den folgenden Zahlen ergibt, die auf die gleiche Weise erhalten wurden wie in Beispiel 1:

Anzahl der Tage nach Behandlung der Schalen	Prozentsatz der toten Kornkäfer		
	Präparat mit Harz	Präparat ohne Harz	
3	95,6	98,7	
8	86,1	30,3	55
14	100,0	18,7	
13	96,2	20,7	
23	92,2	6,3	
23	96,2	14,9	

Beispiel 3:

1 Gewichtsteil chlorierter Kampfen und 1 Gewichtsteil Kumaron-Inden-Harz (Schmelz-

punkt ungefähr 110 bis 115° C) wurden bei einer Temperatur von ungefähr 140° C zusammengeschmolzen. Nach Abkühlung war das Produkt kristallklar, homogen und bröcklig.

5 Mit diesem Produkt wurde ein praktisch geruchloses Pulver (Spritzmittel), mit einer langdauernden residuellen Wirkung hergestellt, indem dasselbe mit 2 Gewichtsteilen Fullererde vermahlen und dann mit 5½ Gewichtsteilen Talk und 4 Gewichtsteilen pulverisiertem Emulgator und Stabilisator vermischt wurde.

Beispiel 4:

1 Gewichtsteil Benzolhexachlorid (35% 15 Gamma-Isomer) wurde bei einer Temperatur von ungefähr 100° C geschmolzen, wonach 1 Gewichtsteil Pech, Schmelzpunkt 70 bis 75° C, beigelegt und das Gemisch unter Rühren zu einer homogenen Masse zusammenge- 20 schmolzen wurde. Das Schmelzprodukt wurde auf 2 Gewichtsteile Fullererde ausgegossen. Die erhaltene Mischung wurde nach vier Tagen fein gemahlen und mit 65 Gewichtsteilen feinem Mergel zu einem insektentötenden Mittel mit lang anhaltender residueller 25 Wirkung gemischt, das praktisch keinen charakteristischen Geruch von Benzolhexachlorid besitzt.

Beispiel 5:

30 1 Gewichtsteil von technischem Tetraäthylpyrophosphat (40% wirksame Bestandteile) wurde bei ungefähr 130° C mit 2 Gewichtsteilen geschmolzenem Kumaron-Inden-Harz vermischt. Die erhaltene klare Flüssigkeit, die 35 nach Abkühlung homogen erstarrt, wurde unter Rühren auf 15 Gewichtsteile Talk ausgegossen. Nach erfolgter Abkühlung wurde das Produkt gemahlen und mit 182 Gewichtsteilen Talk zu einem wirksamen Vertilgungsmittel mit residueller Wirkung für Läuse, Blatt- 40 wanzens und dergleichen vermischt.

PATENTANSPRUCH I:

Verfahren zur Herstellung feinverteilter, fester Schädlingsbekämpfungsmittel mit lang- 45 andauernder Wirkung, dadurch gekennzeichnet, daß ein flüssiges Gemisch, das die wirksame Substanz und einen hochmolekularen,

bei Zimmertemperatur festen Stoff enthält, der einen niedrigeren Dampfdruck aufweist als die wirksame Substanz, hergestellt wird, 50 worauf das Gemisch in festen Zustand übergeführt und zerkleinert wird.

UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß die durch Schnell- 55 zung erhaltene flüssige Mischung zu einer harten, festen Masse abgekühlt und dann gemahlen wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß ein Lösungsmittel 60 für die Herstellung der flüssigen Mischung der Bestandteile verwendet wird, das durch Verdampfung wieder beseitigt wird, wonach die erhaltene feste Masse vermahlen wird.

3. Verfahren nach Patentanspruch I, da- 65 durch gekennzeichnet, daß als schmelzbare und bei Zimmertemperatur feste Substanzen Harze von natürlicher Herkunft verwendet werden.

4. Verfahren nach Patentanspruch I, da- 70 durch gekennzeichnet, daß als schmelzbare und bei Zimmertemperatur feste Substanzen künstliche Harze verwendet werden.

5. Verfahren nach Patentanspruch I, da- 75 durch gekennzeichnet, daß die wirksame Substanz das Gamma-Isomer des Hexachloreyclohexans enthält.

6. Verfahren nach Patentanspruch I, gekennzeichnet durch eine zusätzliche Beimischung von Füllstoffen. 80

7. Verfahren nach Patentanspruch I, gekennzeichnet durch eine zusätzliche Beimischung von Trägerstoffen.

8. Verfahren nach Patentanspruch I, gekennzeichnet durch eine zusätzliche Bei- 85 mischung von Haftmitteln.

PATENTANSPRUCH II:

Schädlingsbekämpfungsmittel, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Patentanspruch I. 90

Koninklijke Industriële Maatschappij
voorheen Noury & van der Lande N.V.

Vertreter: E. Blum & Co., Zürich.

Bayer Corp.
Attn.: Mrs. Babara Hall

Pittsburgh/USA

Bayer AG
Konzernbereich RP
Patente und Lizenzen
D-51368 Leverkusen
Telefon: (0214) 30-1 (Vermittlung)
Tel.-Durchwahl: (0214) 30-61008
Fax-Zentrale: (0214) 30-53482

Dr. Eckert/bau

Unser Zeichen: Eckert/bau

Leverkusen, 2001-09-28

Dear Mrs. Hall:

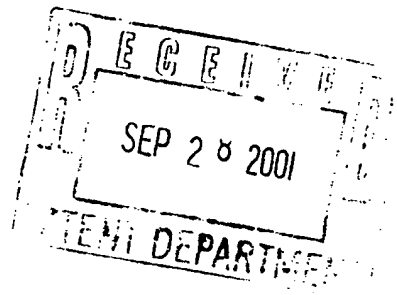
Please find enclosed a copy of the requested document.

Sincerely yours,

BAYER AG

Monika Baumann
Monika Baumann
(Dr. Eckert)
Patents and Licensing

Encl.:



Vorstand:
Manfred Schneider,
Vorsitzender

Pol Bameis, Altila Molnar,
Frank Monch, Udo Oels, Werner Spinner,
Werner Wenning, Gottfried Zaby

Vorsitzender des Aufsichtsrats:
Hermann Josef Strenger
Sitz der Gesellschaft: Leverkusen
Eintragung: Amtsgericht Leverkusen HRB 1122